

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-134261

(43)Date of publication of application : 30.04.2004

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-298206

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.10.2002

(72)Inventor : MATSUI TORU
DEGUCHI MASAKI
SONODA KUMIKO
NISHIMURA MAKIKO
KOSHINA HIDE

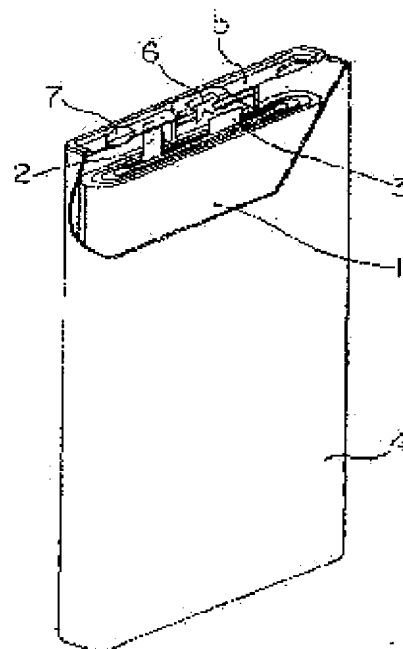
(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery that has an excellent overcharge prevention function and is superior in preservation characteristics at high temperatures.

SOLUTION: This non-aqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte, and the non-aqueous electrolyte is made of a solvent and a solute dissolved in the solvent, and the solvent is made of the main solvent and a sub-solvent, and the sub-solvent is made of a compound A and a compound B that has oxidation potential 0.1-0.4 V higher than that of the compound A. The compound A is at least one kind selected from a group composed of cyclohexyl benzene, biphenyl, and diphenyl ether, and the occupying ratio of the sub-solvent in the solvent is 0.01-5wt% and the ratio of the compound B in the sub-solvent is 20-99wt%.

Thereby, a non-aqueous electrolyte secondary battery having a superior overcharge prevention function and superior preservation characteristics also at high temperatures can be obtained.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-134261

(P2004-134261A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl.⁷
H01M 10/40F1
H01M 10/40テーマコード(参考)
5H029

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-298206(P2002-298206)
(22) 出願日 平成14年10月11日(2002.10.11)(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(74) 代理人 100072431
弁理士 石井 和郎
(74) 代理人 100117972
弁理士 河崎 真一
(72) 発明者 松井 徹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内
(72) 発明者 出口 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

最終頁に続く

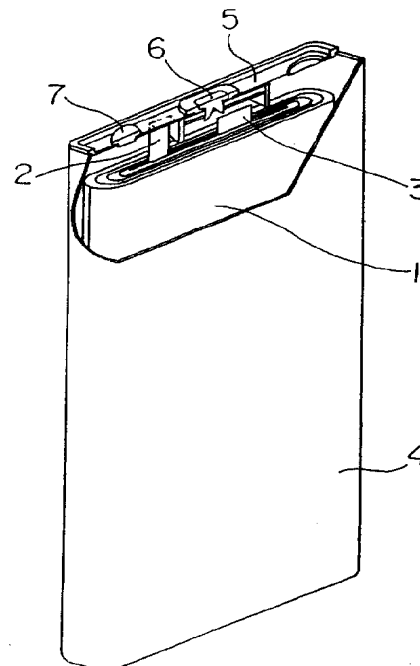
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 過充電防止機能が高く、かつ、高温での保存特性にも優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水電解液からなり、前記非水電解液が、溶媒および前記溶媒に溶解した溶質からなり、前記溶媒が、主溶媒および副溶媒からなり、前記副溶媒が、化合物Aおよび前記化合物Aよりも酸化電位が0.1～0.4V高い化合物Bからなり、前記化合物Aが、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルおよびジフェニルエーテルよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記溶媒に占める前記副溶媒の割合が、0.01～5重量%であり、前記副溶媒に占める前記化合物Bの割合が、20～99重量%である非水電解液二次電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極および非水電解液からなり、
前記非水電解液が、溶媒および前記溶媒に溶解した溶質からなり、
前記溶媒が、主溶媒および副溶媒からなり、
前記副溶媒が、化合物 A および前記化合物 A よりも酸化電位が 0.1～0.4 V 高い化合物 B からなり、
前記化合物 A が、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルおよびジフェニルエーテルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、
前記溶媒に占める前記副溶媒の割合が、0.01～5 重量%であり、
前記副溶媒に占める前記化合物 B の割合が、20～99 重量%である非水電解液二次電池。

10

【請求項 2】

前記化合物 B が、フェニルメタン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、フェニルエタン、フェニルイソプロパン、ビス(4-フルオロフェニル)エーテル、4-トリフルオロメチルジフェニルエーテル、トリフェニルボラン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルボラントリフェニルホスフィン複合体、2-フルオロビフェニル、2-トリフルオロメチルビフェニル、3,3'-ジフルオロビフェニル、ジフルオロアニソール、トリフルオロアニソール、フルオロトリフルオロメチルアニソール、(トリフルオロメトキシ)フルオロベンゼン、ビス(トリフルオロメチル)アニソールおよびテトラフルオロ-*p*-ベンゾキノンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

20

【請求項 3】

前記主溶媒が、炭素-炭素不飽和結合を有さない環状カーボネートおよび環状カルボン酸エステルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、鎖状カーボネートと、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートとからなる請求項 1 または 2 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】

前記主溶媒の 15～70 体積%が、炭素-炭素不飽和結合を有さない環状カーボネートである請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

30

【請求項 5】

前記主溶媒の 1～40 体積%が、環状カルボン酸エステルである請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】

前記主溶媒の 0.05～10 体積%が、前記炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートである請求項 3 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】

前記主溶媒が、エチレンカーボネート 20～35 体積%、エチルメチルカーボネート 40～73 体積%、ジエチルカーボネート 5～20 重量%、およびビニレンカーボネート 2～10 体積%からなる請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

40

【請求項 8】

前記溶質が、六フッ化リン酸リチウムおよびホウフッ化リチウムからなる請求項 1～7 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池の過充電対策として、電解液に種々の溶媒を添加し、過充電時に

50

それらの溶媒を酸化分解させ、正極の分極を大きくすることにより、安全性を高めるという技術が報告されている（例えば、特許文献１～４参照。）。

【０００３】

【特許文献１】

特開平７－３０２６１４号公報

【特許文献２】

特開平９－５０８２２号公報

【特許文献３】

特開２００１－１５１５５号公報

【特許文献４】

特開２００１－１５１５８号公報

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来から過充電対策に用いられている溶媒は、通常の電位範囲で高温保存された場合でも酸化分解される。そのため、電池の保存特性が低下することがある。

本発明は、上記を鑑みたものであり、過充電防止機能が高く、かつ、高温での保存特性にも優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

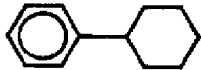
【０００５】

【課題を解決するための手段】

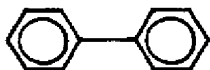
本発明は、正極、負極および非水電解液からなり、前記非水電解液が、溶媒および前記溶媒に溶解した溶質からなり、前記溶媒が、主溶媒および副溶媒からなり、前記副溶媒が、化合物Ａおよび前記化合物Ａよりも酸化電位が０．１～０．４Ｖ高い化合物Ｂからなり、前記化合物Ａが、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルおよびジフェニルエーテルよりなる群から選ばれる少なくとも１種であり、前記溶媒に占める前記副溶媒の割合が、０．０１～５重量％であり、前記副溶媒に占める前記化合物Ｂの割合が、２０～９９重量％である非水電解液二次電池に関する。化合物Ａの構造を以下に示す。

【０００６】

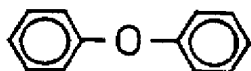
【化１】



シクロヘキシルベンゼン 4.6 V



ビフェニル 4.5 V



ジフェニルエーテル 4.4 V

10

20

30

40

50

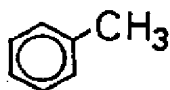
【 0 0 0 7 】

前記化合物 B は、フェニルメタン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、フェニルエタン、フェニルイソプロパン、ビス(4-フルオロフェニル)エーテル、4-トリフルオロメチルジフェニルエーテル、トリフェニルボラン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルボラノートリフェニルホスフィン複合体、2-フルオロビフェニル、2-トリフルオロメチルビフェニル、3,3'-ジフルオロビフェニル、ジフルオロアニソール、トリフルオロアニソール、フルオロトリフルオロメチルアニソール、(トリフルオロメトキシ)フルオロベンゼン、ビス(トリフルオロメチル)アニソールおよびテトラフルオロ-p-ベンゾキノンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これら化合物 B の構造を以下に示す。

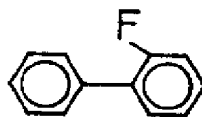
10

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】

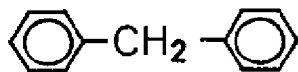


フェニルメタン 5.0 V

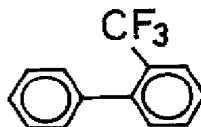


2-フルオロビフェニル 4.7 V

20



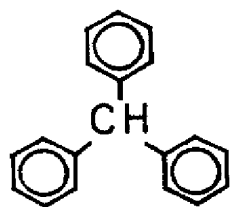
ジフェニルメタン 4.7 V



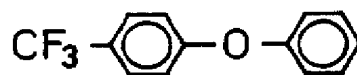
2-トリフルオロメチルビフェニル 4.8 V

【 0 0 0 9 】

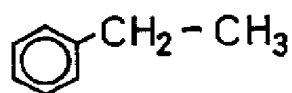
【 化 3 】



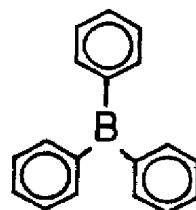
トリフェニルメタン 4.7 V



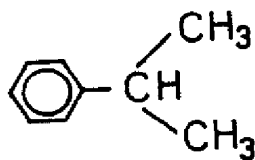
4-トリフルオロメチルジフェニルエーテル 4.7 V



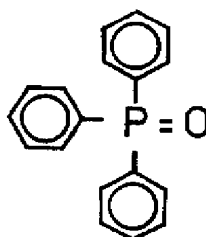
フェニルエタン 4.9 V



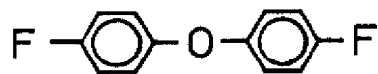
トリフェニルボラン 4.8 V



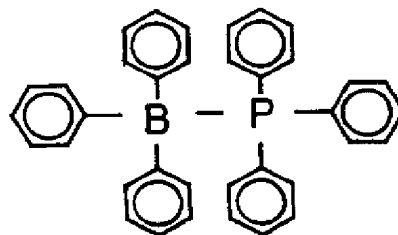
フェニルイソプロパール 4.8 V



トリフェニルホスフィンオキシド 4.7 V



ビス(4-フルオロフェニル)エーテル 4.7 V



トリフェニルボラン-トリフェニルホスフィン複合体 4.7 V

【 0 0 1 0 】

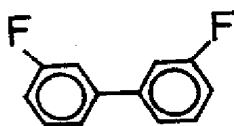
【 化 4 】

10

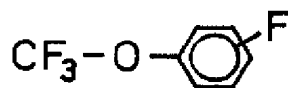
20

30

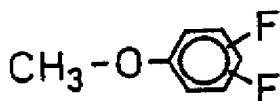
40



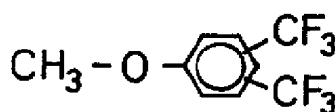
3,3'-ジフルオロビフェニル 4.7 V



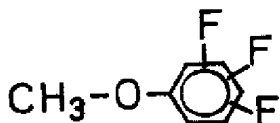
(トリフルオロメトキシ)フルオロベンゼン 4.6 V



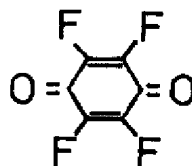
ジフルオロアニソール 4.6 V



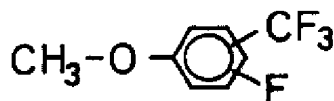
ビス(トリフルオロメチル)アニソール 4.8 V



トリフルオロアニソール 4.7 V



テトラフルオロ-p-ベンゾキノン 4.8 V



フルオロ-トリフルオロメチルアニソール 4.7 V

【0011】

前記主溶媒は、炭素－炭素不飽和結合を有さない環状カーボネートおよび環状カルボン酸エステルよりなる群から選ばれる少なくとも１種と、鎖状カーボネートと、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートとからなることが好ましい。この場合、前記主溶媒の 0.05～10 体積％は、前記炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートであることが好ましい。

【0012】

前記主溶媒の 15～70 体積％は、炭素－炭素不飽和結合を有さない環状カーボネートであることが好ましい。あるいは、前記主溶媒の 1～40 体積％は、環状カルボン酸エステルであることが好ましい。

前記主溶媒は、エチレンカーボネート 20～35 体積％、エチルメチルカーボネート 40～78 体積％、ジエチルカーボネート 5～20 重量％、およびビニレンカーボネート 2～10 体積％からなることが最も好ましい。

前記溶質は、六フッ化リン酸リチウムおよびホウフッ化リチウムからなることが好ましい。

【0013】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解液二次電池は、正極、負極および非水電解液からなり、前記非水電解液は、溶媒および前記溶媒に溶解した溶質からなる。また、前記溶媒は、主溶媒および副溶媒からなり、前記副溶媒は、化合物Aおよび化合物Aよりも酸化電位が0.1～0.4V高い化合物Bからなる。このように、非水電解液の溶媒が化合物Aおよび化合物Bからなる副溶媒を含むことにより、化合物Aと化合物Bとの間に相互作用が生じる。

【0014】

すなわち、化合物Aの酸化電位が化合物Bによって若干高められるとともに、化合物Bの酸化分解電位が逆に若干低くなり、さらに、化合物Aと化合物Bの過充電酸化反応が連続的に進行するようになる。その結果、化合物Aまたは化合物Bを単独で含む溶媒を用いる場合よりも、過充電防止作用が飛躍的に向上する。従って、本発明によれば、高温での保存特性に優れ、かつ、過充電時の安全性にも優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

10

【0015】

化合物Aと化合物Bの酸化電位の差が0.1V未満では、化合物Aの酸化電位の向上が見られず、保存特性の改善も見られない。また、酸化電位の差が0.4Vを超えると、化合物Aの酸化分解電位が高くなり過ぎて、過充電防止のタイミングが遅れる原因となる。前記化合物Aには、シクロヘキシルベンゼン、ジフェニルおよびジフェニルエーテルよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0016】

前記化合物Bには、フェニルメタン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、フェニルエタン、フェニルイソプロパン、ビス(4-フルオロフェニル)エーテル、4-トリフルオロメチルジフェニルエーテル、トリフェニルボラン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルボラントリフェニルホスフィン複合体、2-フルオロビフェニル、2-トリフルオロメチルビフェニル、3,3'-ジフルオロビフェニル、ジフルオロアニソール、トリフルオロアニソール、フルオロトリフルオロメチルアニソール、(トリフルオロメトキシ)フルオロベンゼン、ビス(トリフルオロメチル)アニソールおよびテトラフルオロローペンゾキノンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0017】

化合物Bは、いわゆる『レドックスシャトルタイプ』と呼ばれる酸化もしくは還元後に再び元の化合物に戻るものであっても、酸化分解されたままでも元の化合物に戻らないものであってもよい。しかし、後者の方が、過充電防止機能の発現後、正極の分極を恒常的に大きく保つという点で好ましい。

【0018】

前記溶媒に占める前記副溶媒の割合は、0.01～5重量%、好ましくは1～3重量%である。副溶媒の割合が0.01重量%未満では、過充電防止機能が発現しなくなり、5重量%を超えると、高温での保存特性が低下する。

【0019】

前記副溶媒に占める前記化合物Bの割合は、20～99重量%、好ましくは30～70重量%である。残りの副溶媒は化合物Aからなる。化合物Bの割合が20重量%未満では、高温での保存特性が低下し、99重量%を超えると、過充電防止作用の発現のタイミングが遅れる。

40

【0020】

ここで、化合物Aまたは化合物Bの酸化電位とは、例えば、以下の手順で測定した電位をいう。

まず、エチレンカーボネート25体積%とエチルメチルカーボネート75体積%からなる混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解させて電解液を調製する。次いで、その電解液100gに、化合物Aまたは化合物Bを10ミリモル溶解させる。次に、リチウム金属

50

箔からなる対極と参照電極、ならびに白金板からなる作用極を、前記化合物 A または化合物 B を溶解させた電解液に浸漬し、 1 mV/秒 の電位走査を行う。そして、 $50\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ の酸化電流が流れた電位を酸化電位として用いることができる。

【0021】

主溶媒は、炭素-炭素不飽和結合を有さない環状カーボネートおよび環状カルボン酸エステルよりなる群から選ばれる少なくとも1種と、鎖状カーボネートと、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートとからなることが好ましい。

【0022】

炭素-炭素不飽和結合を有さない環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC) などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、特にエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートが好ましい。

10

【0023】

環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン (GBL)、 γ -バレロラクトン (GVL)、 α -メチル- γ -ブチロラクトン (α -MGBL) などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0025】

炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、ジビニルエチレンカーボネート (DVEC) などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】

主溶媒には、炭素-炭素不飽和結合を有さない環状カーボネート、環状カルボン酸エステル、鎖状カーボネートおよび炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート以外に、メチルアセテート (MA)、エチルアセテート (EA)、メチルプロピオネート (MP)、メチルブチレート (MB)、エチルブチレート (EB)、ブチルアセテート (BA)、 n -プロピルアセテート (PA)、イソブチルプロピオネート (iSO-BP) などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0027】

好ましい主溶媒として、15~70体積%、さらに好ましくは20~40体積%の炭素-炭素不飽和結合を有さない環状カーボネートを含む主溶媒を挙げることができる。また、別の好ましい主溶媒として、1~40体積%、さらに好ましくは10~40体積%の環状カルボン酸エステルを含む主溶媒を挙げることができる。ただし、主溶媒に占める炭素-炭素不飽和結合を有さない環状カーボネートの割合が70体積%を超えると、二次電池のサイクル特性が低下する傾向がある。また、環状カルボン酸エステルの割合が40体積%を超えると、高温での保存特性が低下する傾向がある。

40

【0028】

主溶媒に占める炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートの割合は、0.05~10体積%、さらには1~5体積%であることが好ましい。炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートの割合が、0.05体積%より小さいと、二次電池のサイクル特性が低下する傾向があり、10体積%を超えると、過充電時の電池の安全性が低下する傾向がある。

【0029】

非水電解液の溶質には、 LiPF_6 (六フッ化リン酸リチウム)、 LiBF_4 (ホウフッ化リチウム)、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 Li

50

$C(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiB[C_6F_3(CF_3)_2-3,5]_4$ などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、特に $LiPF_6$ および $LiBF_4$ が好ましい。また、さらに好ましくは、 $LiPF_6$ と $LiBF_4$ とを組み合わせ用いることが好ましい。これらを組み合わせることにより、電池の安全性を向上させる効果が期待できる。この場合、 $LiPF_6$ のモル数 (M_P) と $LiBF_4$ のモル数 (M_B) との比: M_P/M_B は、0.5~2 であることが好ましい。

非水電解液における溶質濃度は、特に限定されないが、一般に 0.5~1.5 mol/L である。

【0030】

本発明の非水電解液二次電池の正極には、通常非水電解質二次電池で用いられている正極材料を用いることができる。正極材料は、特に限定されないが、リチウムと1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物(リチウム含有遷移金属複合酸化物)を主体とすることが好ましい。例えば Li_xMO_2 (式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態により異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である)で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とする活物質が好適である。 Li_xMO_2 において、遷移金属Mには、Co、NiおよびMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。上記の他、リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、 $Li_xMn_2O_4$ などを用いることもできる。

【0031】

本発明の非水電解液二次電池の負極には、通常非水電解質二次電池で用いられている負極材料を用いることができる。負極材料は、特に限定されないが、金属リチウム、リチウムをドーピング・脱ドーピングすることが可能な材料等を用いることができる。リチウムをドーピング・脱ドーピングすることが可能な材料としては、熱分解炭素、コークス(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、黒鉛、ガラス状炭素、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フuran樹脂等を適当な温度で焼成して炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭炭素等の炭素材料や、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー、 $Li_4/3Ti_5/3O_4$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物、 TiS_2 等のリチウム含有遷移金属硫化物等が挙げられる。これらのうちでは、炭素材料が好ましく、特に(002)面の面間隔が0.340nm以下である黒鉛を用いることが、電池のエネルギー密度を向上させる上で好ましい。

【0032】

正極材料は、一般に、結着剤、導電剤等と混練される。そして、得られた正極合剤を芯材に塗着することにより正極が作製される。前記結着剤および導電剤等には、従来公知のものがいずれも使用可能である。また、負極材料は、一般に、結着剤等と混練され、得られた負極合剤を芯材に塗着することにより負極が作製される。前記結着剤等には、従来公知のものがいずれも使用可能である。

【0033】

【実施例】

《参考例1》

下記実施例との比較のために、化合物Aまたは化合物Bを単独で用いた場合について、まず説明する。

(i) 正極

100重量部の $LiCOO_2$ に、導電剤としてアセチレンブラックを8重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレンを7重量部、カルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液を100重量部添加し、混合し、ペースト状の正極合剤を得た。次いで、厚さ30μmのアルミニウム箔芯材の両面に前記正極合剤を塗布し、乾燥後、圧延ローラを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して、正極とした。正極にはアルミニウム製正極リードを溶接した。

【0034】

10

20

30

40

50

(ii) 負極

鱗片状黒鉛を平均粒径が約 $20\ \mu\text{m}$ になるように粉碎・分級した。得られた鱗片状黒鉛 100 重量部に、結着剤としてスチレン／ブタジエンゴムを 8 重量部、カルボキシメチルセルロースの 1 重量％水溶液を 100 重量部添加し、混合し、ペースト状負極合剤を得た。そして、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の銅箔芯材の両面に前記負極合剤を塗布し、乾燥後、圧延ローラを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して、負極とした。負極にはニッケル製負極リードを溶接した。

【0085】

(iii) 非水電解液

主溶媒として、25 体積％のエチレンカーボネートと 75 体積％のエチルメチルカーボネートとの混合物を用いた。副溶媒には、表 1 に示した化合物を用いた。溶媒全体に占める副溶媒の割合は、表 1 に示す通りとした。前記主溶媒および副溶媒からなる混合溶媒に $1\ \text{mol/L}$ の濃度で LiPF_6 を溶解した。

【0086】

(iv) 電池の組み立て

図 1 に示すような角型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

まず、正極と負極とを、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン製のセパレータを介して長円形に巻回し、極板群 1 を構成した。正極と負極には、それぞれ正極リード 2 および負極リード 3 を溶接した。極板群 1 の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リングを装着し、図 1 に示されるように、アルミニウム製の角薄型電池ケース 4 内に挿入した。なお、図 1 には、絶縁リングは示されていない。正極リード 2 の他端は、アルミニウム製封口板 5 にスポット溶接した。負極リード 3 の他端は、封口板 5 の中央部にあるニッケル製負極端子 6 の下部にスポット溶接した（図 1 では未溶接）。電池ケース 4 の開口端部と封口板 5 の周縁部とをレーザー溶接し、所定量の非水電解液を注入口から注入した。最後に注入口をアルミニウム製の封栓 7 で塞ぎ、レーザー溶接で密封した。上記角型電池の公称容量は $700\ \text{mAh}$ とした。

【0087】

(v) 電池の評価

[過充電特性]

完成した各電池に $1\ \text{C}$ の充電電流を流し、電池の表面温度が 90°C になったところで電流を遮断し、その後の上昇温度の最高値を測定した。結果を表 1 に示す。

【0088】

(b) 高温保存特性

完成した各電池に $4.2\ \text{V}$ の定電圧充電を施し、電流値が $85\ \text{mA}$ になった時点で充電を終了し、充電状態の電池を 60°C で 20 日間保存した。次いで、保存後の電池を電流値 $140\ \text{mA}$ で、放電終止電圧を $3.0\ \text{V}$ に設定して定電流放電し、残存容量を確認した。結果を表 1 に示す。

【0089】

【表 1】

副溶媒	P(V)	X (wt%)	Y (°C)	Z (mAh)
シクロヘキシルベンゼン	4.6	1	118	592
シクロヘキシルベンゼン	4.6	3	108	585
ビフェニル	4.5	1	113	578
ビフェニル	4.5	3	101	563
ジフェニルエーテル	4.4	1	112	566
ジフェニルエーテル	4.4	3	99	544
ジフェニルメタン	4.7	3	129	612
2-フルオロビフェニル	4.7	3	125	607

10

P: 化合物Aまたは化合物Bの酸化電位 (vs. Li/Li+)

X: 溶媒全体に占める副溶媒の割合

Y: 過充電特性 (最高温度)

Z: 高温保存特性 (残存容量)

【0040】

表1より以下のごとがわかる。

過充電特性は、ジフェニルエーテル>ビフェニル>シクロヘキシルベンゼン>> 2-フルオロビフェニル>ジフェニルメタンの順に優れていることがわかる。また、化合物Bであるジフェニルメタン単独および2-フルオロビフェニル単独では、最高温度がセパレータの融点を超える130℃近くであり、正極と負極とが短絡しやすい状況になっていると考えられる。

20

【0041】

高温保存特性は、ジフェニルメタン>2-フルオロビフェニル>シクロヘキシルベンゼン>ビフェニル>ジフェニルエーテルの順に優れていることがわかる。特に、化合物Bを単独で用いた場合には、高温保存特性が向上している。表1には記していないが、他の化合物Bを単独で用いた場合にも同様の結果が得られた。

【0042】

《実施例1》

次に、化合物Aおよび化合物Bを併用した場合について説明する。

(i) 非水電解液

主溶媒には、参考例1と同じものを用いた。副溶媒には、表2に示した複数の化合物を用いた。溶媒全体に占める副溶媒の割合は、表2に示す通りとした。前記主溶媒および副溶媒からなる混合溶媒に1mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解した。

30

【0043】

(ii) 非水電解液を変更したこと以外、参考例1と同様にして公称容量700mAhの角型電池を作製し、同様の評価を行った。結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

40

化合物A / P _A (V)	化合物B / P _B (V)	X (wt%)	Y (°C)	Z (mAh)
シクロヘキシルベンゼン / 4.6		3	108	585
シクロヘキシルベンゼン / 4.6	フェニルメタン / 5.0	1.5 + 1.5	107	611
シクロヘキシルベンゼン / 4.6	ジフェニルメタン / 4.7	1.5 + 1.5	104	609
シクロヘキシルベンゼン / 4.6	トリフェニルメタン / 4.7	1.5 + 1.5	101	606
シクロヘキシルベンゼン / 4.6	フェニルエタン / 4.9	1.5 + 1.5	104	609
シクロヘキシルベンゼン / 4.6	フェニルイソプロパノール / 4.8	1.5 + 1.5	104	607
シクロヘキシルベンゼン / 4.6	トリフェニルボラン / 4.8	1.5 + 1.5	106	603
シクロヘキシルベンゼン / 4.6	トリフェニルホスフィンオキサイド / 4.7	1.5 + 1.5	102	607
シクロヘキシルベンゼン / 4.6	トリフェニルボラン-トリフェニルホスフィン複合体 / 4.7	1.5 + 1.5	99	601
シクロヘキシルベンゼン / 4.6	(トリフルオロメチル)フルオロベンゼン / 4.6	1.5 + 1.5	112	574
ビフェニル / 4.5		3	101	563
ビフェニル / 4.5	2-フルオロビフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	95	602
ビフェニル / 4.5	2-トリフルオロメチルビフェニル / 4.8	1.5 + 1.5	98	604
ビフェニル / 4.5	3,3'-ジフルオロビフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	100	607
ビフェニル / 4.5	フェニルメタン / 5.0	1.5 + 1.5	104	572
ジフェニルエーテル / 4.4		3	99	544
ジフェニルエーテル / 4.4	ビス(4-フルオロフェニル)エーテル / 4.7	1.5 + 1.5	97	600
ジフェニルエーテル / 4.4	4-トリフルオロメチルジフェニルエーテル / 4.7	1.5 + 1.5	94	598
ジフェニルエーテル / 4.4	ジフルオロアニソール / 4.6	1.5 + 1.5	97	600
ジフェニルエーテル / 4.4	トリフルオロアニソール / 4.7	1.5 + 1.5	93	596
ジフェニルエーテル / 4.4	フルオロ-トリフルオロメチルアニソール / 4.7	1.5 + 1.5	95	599
ジフェニルエーテル / 4.4	(トリフルオロメチル)フルオロベンゼン / 4.6	1.5 + 1.5	94	597
ジフェニルエーテル / 4.4	ビス(トリフルオロメチル)アニソール / 4.8	1.5 + 1.5	94	597
ジフェニルエーテル / 4.4	テトラフルオロ-p-ベンゾキノン / 4.8	1.5 + 1.5	92	593
ジフェニルエーテル / 4.4	フェニルエタン / 4.9	1.5 + 1.5	106	561

P_A : 化合物Aの酸化電位 (vs. Li/Li+)

P_B : 化合物Bの酸化電位 (vs. Li/Li+)

X : 溶媒全体に占める副溶媒の割合 (化合物A、化合物A + 化合物B)

Y : 過充電特性 (最高温度)

Z : 高温保存特性 (残存容量)

【0045】

表2より以下のことかわかる。

過充電特性は、副溶媒としてシクロヘキシルベンゼン、ビフェニルまたはジフェニルエーテルを、それぞれ単独で3重量%溶媒に含ませた場合よりも、化合物Aと化合物Bとを1.5重量%ずつ溶媒に含ませた場合の方が優れていることがわかる。

【0046】

高温保存特性は、副溶媒にシクロヘキシルベンゼン、ビフェニルまたはジフェニルエーテルを用いると、化合物Bを単独で副溶媒として用いる場合に比べてやや低下する場合もあるが、ほとんどの場合、化合物Bを単独で用いる場合と同等の残存容量を維持している。

【0047】

《実施例2》

次に、主溶媒の組成について検討した。

(i) 非水電解液

主溶媒には、表3に示した組成の混合物を用いた。ここで、表3において、ECはエチレンカーボネート、EMCはエチルメチルカーボネート、DECはジエチルカーボネート、VCはビニレンカーボネート、GBLはγ-ブチロラクトンをそれぞれ示す。

10

20

30

40

50

副溶媒には、表 3 に示した化合物を用いた。溶媒全体に占める副溶媒の割合は、表 3 に示す通りとした。前記主溶媒および副溶媒からなる混合溶媒に 1 mol/L の濃度で LiPF₆ を溶解した。

【0048】

(ii) 非水電解液を変更したこと以外、参考例 1 と同様にして公称容量 700 mAh の角型電池を作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0049】

【表 3】

主溶媒 ()内は体積比	化合物 A / P _A (V)	化合物 B / P _B (V)	X (wt%)	Y (°C)	Z (mAh)
EC+EMC+VC (25:73:2)	ジロキソベンゼン / 4.6		3	159	591
	ジロキソベンゼン / 4.6	3,3'-ジフルオロフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	104	613
EC+EMC+GBL (25:73:2)	ジロキソベンゼン / 4.6		3	147	576
	ジロキソベンゼン / 4.6	3,3'-ジフルオロフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	101	602
EC+EMC+VC+ GBL (25:69:2:4)	ジロキソベンゼン / 4.6		3	133	581
	ジロキソベンゼン / 4.6	3,3'-ジフルオロフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	97	605
EC+EMC+DEC +VC (25:58:15:2)	ジロキソベンゼン / 4.6		3	152	596
	ジロキソベンゼン / 4.6	3,3'-ジフルオロフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	98	615
EC+EMC+DEC +VC (20:65:13:2)	ジロキソベンゼン / 4.6		3	162	594
	ジロキソベンゼン / 4.6	3,3'-ジフルオロフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	101	611
EC+EMC+DEC +VC+GBL (25:54:15:2:4)	ジロキソベンゼン / 4.6		3	130	589
	ジロキソベンゼン / 4.6	3,3'-ジフルオロフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	92	609
EC+EMC+DEC +VC+GBL (25:54:15:4:2)	ジロキソベンゼン / 4.6		3	135	591
	ジロキソベンゼン / 4.6	3,3'-ジフルオロフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	94	612
EC+EMC+DEC +VC+GBL (32:16:16:4:32)	ジロキソベンゼン / 4.6		3	117	563
	ジロキソベンゼン / 4.6	3,3'-ジフルオロフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	91	597
EC+EMC+DEC +VC+GBL (30:10:10:10:40)	ジロキソベンゼン / 4.6		3	113	554
	ジロキソベンゼン / 4.6	3,3'-ジフルオロフェニル / 4.7	1.5 + 1.5	90	591

P_A : 化合物 A の酸化電位 (vs. Li/Li+)

P_B : 化合物 B の酸化電位 (vs. Li/Li+)

X : 溶媒全体に占める副溶媒の割合 (化合物 A、化合物 A + 化合物 B)

Y : 過充電特性 (最高温度)

Z : 高温保存特性 (残存容量)

【0050】

表 3 より以下のことかわかる。

VCやGBLを含み、副溶媒として化合物Aであるシクロヘキシルベンゼンのみを含む溶媒を用いた場合、すべて最高温度が100℃を超えている。これは、シクロヘキシルベンゼンが正極で酸化される前に、VCやGBLが酸化分解を受けてしまうため、シクロヘキシルベンゼンの難溶性被膜が正極に形成されないためと考えられる。

【0051】

一方、VCやGBLを含み、副溶媒として化合物Aであるシクロヘキシルベンゼンと化合物Bである3,3'-ジフルオロビフェニルを含む溶媒を用いた場合には、過充電特性が向上し、保存特性も良好である。これは、3,3'-ジフルオロビフェニルは、シクロヘキシルベンゼンに比べ、難溶性被膜を正極上に形成する速度が大きいことに起因する。3,3'-ジフルオロビフェニルの被膜形成反応（重合反応）で生成したラジカルが、シクロヘキシルベンゼンの重合反応を促進し、結果としてシクロヘキシルベンゼンの重合反応がVCやGBLの酸化反応よりも速く進行すると考えられる。

10

【0052】

《実施例3》

次に、溶質の組成について検討した。

(i) 非水電解液

主溶媒には、25体積%のエチレンカーボネートと、54体積%のエチルメチルカーボネートと、15体積%のジエチルカーボネートと、4体積%のビニレンカーボネートと、2体積%のγ-ブチロラクトンとからなる混合物を用いた。

【0053】

副溶媒には、表4に示した化合物を用いた。溶媒全体に占める副溶媒の割合は、表4に示す通りとした。前記主溶媒および副溶媒からなる混合溶媒を用いて、それぞれ2種類の非水電解液を調製した。一方の混合溶媒には1.5mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解した。また、他方の混合溶媒には1.0mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解し、さらに0.5mol/Lの濃度でLiBF₄を溶解した。

20

【0054】

(ii) 非水電解液を変更したこと以外、参考例1と同様にして公称容量700mAhの角型電池を作製し、同様の評価を行った。結果を表4に示す。

【0055】

【表4】

30

溶質	化合物A / P _A (V)	化合物B / P _B (V)	X (wt%)	Y (°C)	Z (mAh)
1.5 M LiPF ₆	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	ジフェニルメタン / 4.7	2.0 + 1.0	104	612
	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	トリフェニルホスフィンオキシド / 4.7	2.0 + 1.0	102	609
	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	2-フルオロビフェニル / 4.7	2.0 + 1.0	97	606
	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	ビス(4-フルオロフェニル)エーテル / 4.7	2.0 + 1.0	99	607
	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	フルオロトリフルオロメチルアニソール / 4.7	2.0 + 1.0	97	611
1.0 M LiPF ₆ + 0.5 M LiBF ₄	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	ジフェニルメタン / 4.7	2.0 + 1.0	98	610
	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	トリフェニルホスフィンオキシド / 4.7	2.0 + 1.0	95	607
	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	2-フルオロビフェニル / 4.7	2.0 + 1.0	90	603
	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	ビス(4-フルオロフェニル)エーテル / 4.7	2.0 + 1.0	92	604
	ジクロヘキシルフェニレン / 4.6	フルオロトリフルオロメチルアニソール / 4.7	2.0 + 1.0	92	609

P_A : 化合物Aの酸化電位 (vs. Li/Li+)

P_B : 化合物Bの酸化電位 (vs. Li/Li+)

X : 溶媒全体に占める副溶媒の割合 (化合物A + 化合物B)

Y : 過充電特性 (最高温度)

Z : 高温保存特性 (残存容量)

【0056】

表4より、溶質としてLiPF₆とLiBF₄とを併用すると、保存特性は若干低下するものの、依然として良好であり、一方で、過充電特性を向上させることができることがわ

【0057】

《実施例4》

次に、溶質に占める副溶媒の割合について検討した。

(i) 非水電解液

主溶媒には、33体積%のエチレンカーボネートと、49体積%のエチルメチルカーボネートと、16体積%のジエチルカーボネートと、2体積%のビニレンカーボネートとからなる混合物を用いた。

【0058】

副溶媒には、化合物Aとしてビフェニル(BP)を、化合物Bとして2-フルオロビフェニルを用いた。溶媒全体に占める副溶媒の割合は、表5に示す通りとした。また、副溶媒に占める化合物A(ビフェニル)と化合物B(2-フルオロビフェニル)との重量比は、1:1とした。前記主溶媒および副溶媒からなる混合溶媒に1.0mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解して非水電解液を調製した。

【0059】

(ii) 非水電解液を変更したこと以外、参考例1と同様にして公称容量700mAhの角型電池を作製し、同様の評価を行った。結果を表5に示す。

【0060】

【表5】

X (wt%)	Y (°C)	Z (mAh)
0.005	測定不可	623
0.01	136	615
1	119	609
3	114	604
5	111	578
7	110	499

X：溶媒全体に占める副溶媒の割合（化合物A+化合物B）

Y：過充電特性（最高温度）

Z：高温保存特性（残存容量）

10

【0061】

表5より、過充電特性においては、副溶媒の割合が少なくなるほど、最高温度が高くなり、0.01重量％未満では、電池が不安定な状態となって温度測定が不可能であった。一方、高温保存特性においては、副溶媒の割合が多くなるほど、残存容量が少なくなり、5重量％を超えると、特に少なくなった。したがって、過充電特性および高温保存特性の両方を満足する副溶媒の割合は、溶媒全体の0.01～5重量％であることがわかる。

【0062】

《実施例5》

20

次に、副溶質に占める化合物Bの割合について検討した。

（i）非水電解液

主溶媒には、33体積％のエチレンカーボネートと、49体積％のエチルメチルカーボネートと、16体積％のジエチルカーボネートと、2体積％のビニレンカーボネートとからなる混合物を用いた。

【0063】

副溶媒には、化合物Aとしてビフェニル（BP）を、化合物Bとして2-フルオロビフェニルを用いた。副溶媒に占める化合物B（2-フルオロビフェニル）の割合は、表6に示す通りとした。また、溶媒全体に占める副溶媒の割合は、3重量％とした。前記主溶媒および副溶媒からなる混合溶媒に1.0mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解して非水電解液を調製した。

30

【0064】

（ii）非水電解液を変更したこと以外、参考例1と同様にして公称容量700mAhの角型電池を作製し、同様の評価を行った。結果を表6に示す。

【0065】

【表6】

X _B (wt%)	Y (°C)	Z (mAh)
15	105	554
20	107	598
40	112	602
70	117	606
99	139	607
99.5	測定不可	609

40

X_B：副溶媒に占める化合物Bの割合

Y：過充電特性（最高温度）

Z：高温保存特性（残存容量）

【0066】

50

表 6 より、過充電特性においては、化合物 B の割合が多くなるほど、最高温度が高くなり、99.5 重量%以上では、電池が不安定な状態となって温度測定が不可能であった。一方、高温保存特性においては、化合物 B の割合が少なくなるほど、残存容量が少なくなり、20 重量%未満では、特に少なくなった。したがって、過充電特性および高温保存特性の両方を満足する化合物 B の割合は、副溶媒の 20～99 重量%であることがわかる。

【0067】

【発明の効果】

本発明によれば、過充電防止機能が高く、かつ、高温での保存特性にも優れた非水電解液二次電池を提供することが可能である。

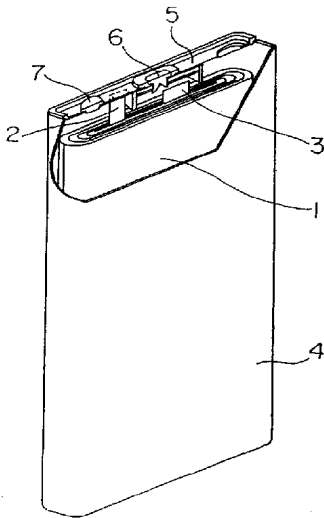
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例にかかる角型電池の一部を切り欠いた斜視図である。

【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 封栓

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 藺田 久美子

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 西村 真樹子

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 越名 秀

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AK08 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ04 BJ14 DJ09
HJ01 HJ07 HJ18